

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-221530

(43)公開日 平成9年(1997)8月26日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 299/08	MR Y		C 0 8 F 299/08	MR Y
A 6 1 L 27/00			A 6 1 L 27/00	D
C 0 8 F 30/08	MNU		C 0 8 F 30/08	MNU
C 0 8 G 77/26	NU J		C 0 8 G 77/26	NU J
G 0 2 B 1/04			G 0 2 B 1/04	

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 15 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平8-54046

(22)出願日 平成8年(1996)2月16日

(71)出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(71)出願人 000173762

財団法人相模中央化学研究所

神奈川県相模原市西大沼4丁目4番1号

(72)発明者 藤谷 拓規

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72)発明者 小村 育男

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(74)代理人 弁理士 辻 良子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 眼用レンズ材料

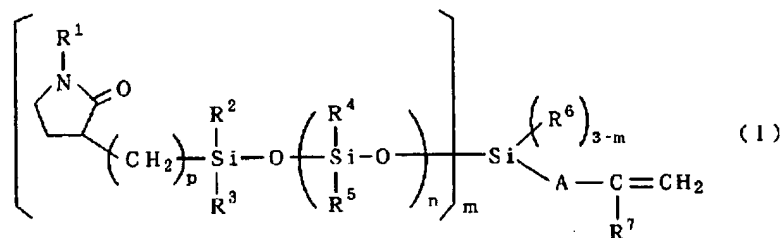
(57)【要約】

【課題】 良好な酸素透過性、親水性、透明性、機械的強度及び形状安定性を兼ね備えていて、コンタクトレンズをはじめとして種々の眼用レンズとして有効に使用し

得る眼用レンズ材料、およびそれよりなる眼用レンズを提供すること。

【解決手段】 下記の一般式 (I) :

【化1】

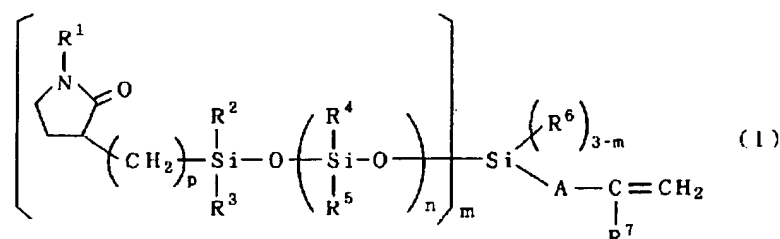


(式中、R¹～R⁶は炭素数1～6のアルキル基、Aは単結合又は2価の有機基、R⁷は水素原子又はメチル基、pは0～6の整数、nは0～30の整数、mは1～3の整数を示す)で表されるオルガノシロキサンモノマーを

5重量%以上の割合で含有する有機モノマー成分を重合させて得られる有機重合体からなる本発明の眼用レンズ材料によって上記の目的が達成できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の一般式(1)：



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ はそれぞれ独立して炭素数1～6のアルキル基、 A は単結合または2価の有機基、 R^7 は水素原子またはメチル基、 p は0～6の整数、 n は0～30の整数、 m は1～3の整数を示す)で表されるオルガノシロキサンモノマーを重量%以上の割合で含有する有機モノマー成分を重合させて得られる有機重合体からなることを特徴とする眼用レンズ材料。

【請求項2】 上記の一般式(1)で表されるオルガノシロキサンモノマーおよびそれと共重合可能な他の不飽和有機モノマーを100:0～5:95(重量比)の割合で含む有機モノマー成分を重合させて得られる有機重合体からなる請求項1の眼用レンズ材料。

【請求項3】 請求項1または2の眼用レンズ材料からなる眼用レンズ。

【請求項4】 コンタクトレンズである請求項3の眼用レンズ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定の有機重合体からなる眼用レンズ材料、およびそれから形成される眼用レンズに関する。より詳細には、本発明は、酸素透過性、親水性、透明性、機械的強度および形状安定性に優れた眼用レンズ、およびそのための眼用レンズ材料に関するものであり、本発明の眼用レンズ材料は、コンタクトレンズ、眼内レンズ、人工硝子体などの眼用レンズのための材料として適しており、特にコンタクトレンズ用の材料として好適に使用される。

【0002】

【従来の技術】従来より、2-ヒドロキシエチルメタクリレートまたはビニルピロリドン等を主成分とする共重合体からなる含水性ソフトコンタクトレンズ、メタクリル酸メチル(MMA)、フッ化アルキルメタクリレートまたはシリコンメタクリレートを主成分とする共重合体からなるハードコンタクトレンズが市販されている。しかし、それらのコンタクトレンズはいずれも酸素透過性が低いために長時間の装用ができないという欠点がある。

【0003】そのため、上記したようなコンタクトレンズの酸素透過性を向上させるための改良がなされてきたが、酸素透過性を向上させると、強度、親水性、脂質等に対する耐汚染性などが低下するという問題があった。

【化1】

そこで、そのような問題の解決を目的として、①親水性モノマー、オルガノシロキサニル(メタ)アクリレートおよびフッ素含有モノマーを重合させて得られる共重合体からなるソフトコンタクトレンズ(特開平3-179422号公報参照)、②ケイ素とフッ素を有するメタクリル酸エステルを主成分とする共重合体よりなる眼用レンズ材料(特開昭62-209512号公報参照)、③シリコン含有スチレン誘導体およびフッ素化アルキルエーテル含有スチレン誘導体を必須共重合成分とする共重合体からなる眼用レンズ材料(特開平3-122612号公報参照)、④フルオロアルキル(シリコン含有アルキル)フマレート、N-ビニルラクタム、(メタ)アクリル酸および架橋性モノマーの共重合体からなる眼用レンズ材料(特開平5-27206号公報参照)などが提案されている。

【0004】しかしながら、上記①～④による従来技術では、コンタクトレンズの酸素透過性および親水性はある程度改善されるが、機械的強度、形状安定性、透明性などが低下してしまい、眼用レンズとしての機能を十分に果たし得ないことが多く、酸素透過性、親水性、機械的強度、形状安定性および透明性のすべての性質に優れた眼用レンズ、そのための材料が求められている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明は、良好な酸素透過性、親水性、機械的強度、形状安定性および透明性を併せもつ眼用レンズ、およびそのための眼用レンズ材料を提供することである。

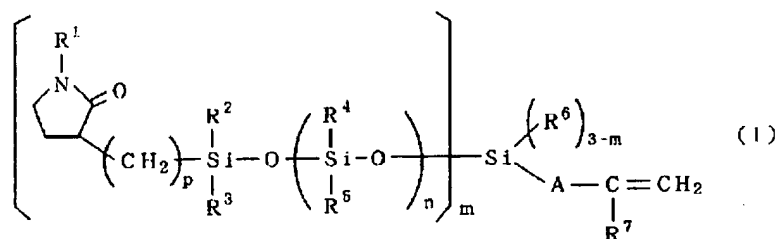
【0006】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成すべく本発明者らが検討を重ねた結果、ピロリドン環を有する特定のオルガノシロキサンモノマーの重合により得られる有機重合体、または該オルガノシロキサンモノマーおよびそれと共重合可能な他の不飽和モノマーの共重合により得られる有機共重合体が眼用レンズ材料として極めて適していて、その眼用レンズ材料から得られる眼用レンズは、酸素透過性が大きく、しかも親水性、機械的強度、形状安定性および透明性にも優れていることを見出して本発明を完成した。

【0007】すなわち、本発明は、下記の一般式(1)：

【0008】

【化2】



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ はそれぞれ独立して炭素数1～6のアルキル基、 A は単結合または2価の有機基、 R^7 は水素原子またはメチル基、 p は0～6の整数、 n は0～30の整数、 m は1～3の整数を示す)で表されるオルガノシロキサンモノマーを5重量%以上の割合で含有する有機モノマー成分を重合させて得られる有機重合体からなることを特徴とする眼用レンズ材料である。そして、本発明は、上記の眼用レンズ材料からなる眼用レンズである。

【0009】

【発明の実施の形態】以下に本発明について詳細に説明する。上記したように、本発明の眼用レンズ材料は、上記の一般式(1)で表されるオルガノシロキサンモノマーを5重量%以上の割合で含有する有機モノマー成分の重合により得られる有機重合体からなっていることが必要である。上記の一般式(1)において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ はそれぞれ独立して炭素数1～6のアルキル基であり、具体的には、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、鎖状または分岐状のペンチル基、鎖状または分岐状のヘキシル基である。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ のすべてが同じアルキル基であっても、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ のうちの2～5個が同じアルキル基であり、残りが異なるアルキル基であっても、またはすべてが異なるアルキル基であってもよい。なかでも、オルガノシロキサンモノマーの合成の容易性、眼用レンズ材料用の有機重合体の製造の容易性、眼用レンズ材料の成形性などの点から、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ のいずれもが炭素数1～3のアルキル基であるのが好ましく、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ のすべてがメチル基であるのがより好ましい。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ が炭素数7以上のアルキル基であると、オルガノシロキサンモノマーの重合または共重合により得られる眼用レンズ材料の成形性が不良になり、しかも親水性が低下する。

【0010】そして、上記の一般式(1)において、 R^7 は水素原子またはメチル基であり、メチル基であるのがオルガノシロキサンモノマーの合成の容易さ、得られる眼用レンズ材料の機械的強度および成形性などの点から好ましい。また、上記の一般式(1)において、 A は単結合または2価の有機基であり、 A が2価の有機基である場合の例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、トリメチレンオキシカルボニル基、テトラメチレンオキシカルボニル基、ヘキサメチレンオキシカル

ボニル基、フェニレン基、メチレンフェニレン基、エチレンフェニレン基などを挙げることができる。そのうちでも、オルガノシロキサンモノマーの重合性、それより得られる有機重合体の成形性等の点から、 A がトリメチレンオキシカルボニル基、テトラメチレンオキシカルボニル基、ヘキサメチレンオキシカルボニル基などのアルキレンオキシカルボニル基であるのが好ましい。

【0011】さらに、上記の一般式(1)において、 p は0～6の整数であることが必要であり、オルガノシロキサンモノマーの合成の容易性、オルガノシロキサンモノマーの重合または共重合により得られる有機重合体の強度などの点から p が1～3の整数であるのが好ましい。 p が7以上であると、オルガノシロキサンモノマーの重合または共重合により得られる眼用レンズ材料の成形性が不良になり、強度も低下する。また、上記の一般式(1)において、 n は0～30の整数であることが必要であり、オルガノシロキサンモノマーの合成の容易性、オルガノシロキサンモノマーの重合または共重合により得られる眼用レンズ材料の強度などの点から n が0～10の整数であるのが好ましい。 n が30を超えると、オルガノシロキサンモノマーの重合または共重合により得られる眼用レンズ材料の成形性が不良になり、強度も低下する。そして、上記の一般式(1)において、 m は1～3の整数であり、 m が3であるのが、得られる眼用レンズ材料の酸素透過性の点から好ましい。

【0012】本発明の眼用レンズ材料は、上記の一般式(1)で表されるオルガノシロキサンモノマー〔以下これを「オルガノシロキサンモノマー(1)」ということがある〕を5重量%以上の割合で含有する有機モノマー成分の重合により得られ、該眼用レンズ材料は、1種類のオルガノシロキサンモノマー(1)の単独重合体からなっているても、2種以上のオルガノシロキサンモノマー(1)の共重合により得られる共重合体からなっているても、または1種または2種以上のオルガノシロキサンモノマー(1)とそれと共重合可能な他の不飽和有機モノマーの1種または2種以上の共重合により得られる共重合体からなっているてもよい。

【0013】眼用レンズ材料がオルガノシロキサンモノマー(1)と他の不飽和有機モノマーの共重合体からなっている場合は、オルガノシロキサンモノマー(1)と共重合させる他の不飽和有機モノマーの種類は特に制限されず、オルガノシロキサンモノマー(1)と共重合可

タ) アクリレート、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルエチル(メタ)アクリレート、3, 3, 4, 4-テトラフルオロブチル(メタ)アクリレート、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンチル(メタ)アクリレート、3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ヘプタフルオロペンチル(メタ)アクリレート、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-ドデカフルオロヘプチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11-ヘキサデカフルオロ-10-トリフルオロメチルウンデシル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸の炭素数1~12のフッ素置換アルキルエステルなどを挙げることができ、これらの疎水性有機モノマーは1種のみを使用しても、または2種以上を併用してもよい。そのうちでも、耐脂質付着性、酸素透過性、強度などの点から、疎水性有機モノマーとして、(メタ)アクリル酸の炭素数1~12のフッ素置換アルキルエステル、(メタ)アクリル酸の炭素数1~4のアルキルエステルなどを用いるのが好ましい。

【0020】さらに、本発明の眼用レンズ材料では、それから得られる眼用レンズの形状安定性および強度の向上の点から、有機重合体を製造するための有機モノマー成分中に、共重合性の不飽和基を2個以上、好ましくは2個有する架橋性有機モノマーを含有させておいてもよい。架橋性有機モノマーの例としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラデカエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、1, 3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、2, 2-ビス[α -(α -メタクリロイルオキシ- β -ヒドロキシプロポキシ)フェニル]プロパンなどを挙げることができ、これらの架橋性有機モノマーは単独で使用してもまたは2種以上を併用してもよい。架橋性有機モノマーを使用する場合は、有機モノマー成分の全重量に基づいて、0.1~30重量%の範囲内であるのが好ましく、0.1~15重量%の範囲内であるのがより好ましい。

【0021】また、着色した眼用レンズ材料を得る目的

で、有機重合体の製造にあたって有機モノマー成分中に色素を添加しておいてもよい。

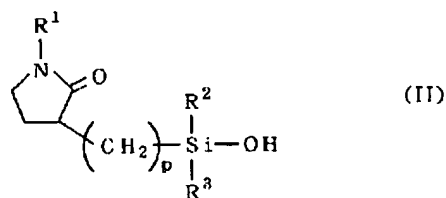
【0022】本発明の眼用レンズ材料用の有機重合体は、オルガノシロキサンモノマー(I)、並びに場合により上記した共重合性の他の有機モノマーおよびまたは架橋性有機モノマーを含有する有機モノマー成分を、ラジカル重合、エネルギー線重合などの公知の方法で重合させることによって製造することができる。ラジカル重合による場合は、重合開始剤として、例えばベンゾイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、ラウロイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチルアミド、2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチルなどの公知の重合開始剤を用いて常法に従って、通常約30~120℃の温度で重合すればよい。その場合に、重合開始剤の使用量が少なすぎると重合に長時間を要し生産性が低くなり、一方多すぎると得られる重合体および眼用レンズ材料に亀裂が入り易くなることから、重合開始剤を有機モノマー成分の全重量に基づいて0.01~5重量%の割合で使用するのが好ましく、0.05~1重量%の割合で使用するのがより好ましい。

【0023】エネルギー線重合によって有機重合体を製造する場合は、ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、フェノチアジン、ジイソプロピルキサンチンゲンジスルフィド、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテルなどのような公知のエネルギー線活性化重合開始剤を用いて、紫外線、可視光線、X線、電子線などのエネルギー線を照射して常法に従って重合を行うのがよく、その場合にエネルギー線活性化重合開始剤は、有機モノマー成分の全重量に基づいて0.01~5重量%の範囲で用いるのが好ましい。

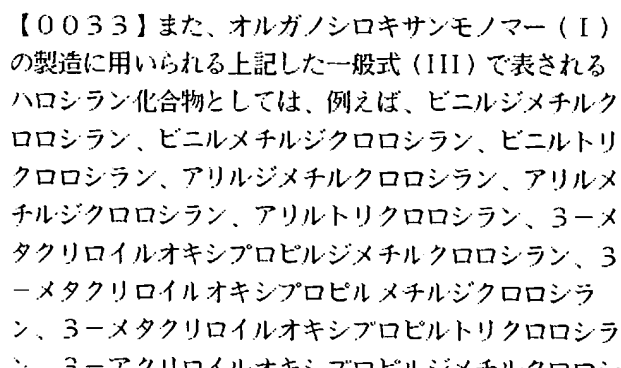
【0024】有機重合体の製造に用いるオルガノシロキサンモノマー(I)の製法は特に制限されず、上記した一般式(I)で表されるオルガノシロキサンモノマーであればいずれも使用可能であるが、オルガノシロキサンモノマー(I)は、例えば以下に記載する方法で製造することができる。すなわち、上記の一般式(I)において、nが0であるオルガノシロキサンモノマー(I)は、例えば、下記の一般式(II)；

【0025】

【化3】



【化4】



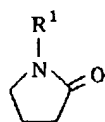
ラン、3-アクリロイルオキシプロピルメチルジクロロシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリクロロシラン、4-メタクリロイルオキシブチルジメチルクロロシラン、4-メタクリロイルオキシブチルメチルジクロロシラン、4-メタクリロイルオキシブチルトリクロロシラン、4-ビニルフェニルジメチルクロロシラン、4-ビニルフェニルメチルジクロロシラン、4-ビニルフェニルトリクロロシラン、4-ビニルベンジルジメチルクロロシラン、4-ビニルベンジルメチルジクロロシラン、4-ビニルベンジルトリクロロシラン、2-(4-ビニルフェニル)エチルジメチルクロロシラン、2-(4-ビニルフェニル)エチルメチルジクロロシラン、2-(4-ビニルフェニル)エチルトリクロロシランなどを挙げることができる。そのうちでも、一般式(II)で表されるハロシラン化合物としては、3-メタクリロイルオキシプロピルトリクロロシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルジメチルクロロシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルメチルジクロロシラン、4-メタクリロイルオキシブチルトリクロロシラン、4-メタクリロイルオキシブチルジメチルクロロシラン、4-メタクリロイルオキシブチルメチルジクロロシランなどが好ましく用いられる。

【0034】そして、オルガノシロキサンモノマー(I)の製造に用いられる上記の一般式(IV)で表されるシクロトリシロキサン化合物としては、例えばヘキサメチルシクロトリシロキサン、ヘキサエチルシクロトリシロキサン、ヘキサプロピルシクロトリシロキサン、ヘキサイソプロピルシクロトリシロキサン、ヘキサブチルシクロトリシロキサン、ヘキサペンチルシクロトリシロキサン、ヘキサヘキシルシクロトリシロキサン、1, 3, 5-トリメチル-1, 3, 5-トリエチルシクロトリシロキサン、1, 3, 5-トリメチル-1, 3, 5-トリイソブチルシクロトリシロキサン、1, 3, 5-トリメチル-1, 3, 5-トリプロピルシクロトリシロキサン、1, 3, 5-トリメチル-1, 3, 5-トリシクロヘキシルシクロトリシロキサンなどを挙げることができる。その開環重合に当たってはこれらのシクロトリシロキサン化合物は単独で使用しても、または2種以上を併用してもよい。

【0035】また、オルガノシロキサンモノマー(I)の製造に用いられる上記した一般式(II)で表されるシラノール化合物の製法は何ら制限されないが、該シラノール化合物は、例えば、下記の一般式(V)；

【0036】

【化6】



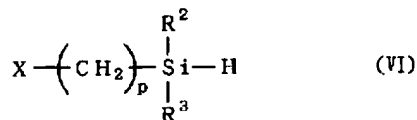
(V)

(式中、R¹は炭素数1～6のアルキル基を示す)で表

されるピロリドン化合物と強塩基と反応させた後、下記の一般式(VI)；

【0037】

【化7】

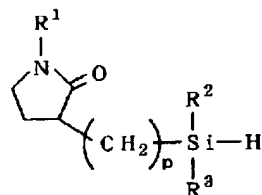


(VI)

(式中、R²およびR³はそれぞれ独立して炭素数1～6のアルキル基、Xはハロゲン原子、pは0～6の整数を示す)で表されるシラン化合物と反応させて、下記の一般式(VII)；

【0038】

【化8】



(VII)

(式中、R¹～R⁶はそれぞれ独立して炭素数1～6のアルキル基、pは0～6の整数を示す)で表されるヒドロシラン化合物を合成し、次に該ヒドロシラン化合物を、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸水素ナトリウムなどの無機塩基を含む水溶液と反応させることによって製造することができる。

【0039】なお、この合成反応において上記の一般式(V)で表されるピロリドン化合物との反応で用いられる強塩基としては、上記の一般式(II)で表されるシラノール化合物と強塩基との反応で用いるのと同様の強塩基を用いることができ、またその際の反応条件(反応温度、使用する有機溶媒の種類など)も該シラノール化合物と強塩基との反応と同様にすればよく、この場合も不活性ガス雰囲気下での反応が好ましい。

【0040】そして、一般式(II)で表されるシラノール化合物の製造に用いられる上記の一般式(V)で表されるピロリドン化合物としては、例えば、1-メチル-2-ピロリドン、1-エチル-2-ピロリドン、1-プロピル-2-ピロリドン、1-ブチル-2-ピロリドン、1-ペンチル-2-ピロリドン、1-ヘキシル-2-ピロリドン、1-イソプロピル-2-ピロリドン、1-イソブチル-2-ピロリドンなどを挙げることができる。

【0041】また、一般式(II)で表されるシラノール化合物の製造に用いられる上記の一般式(VI)で表されるシラン化合物としては、例えば、クロロジメチルシラン、クロロメチルジメチルシラン、2-クロロエチルジメチルシラン、3-クロロプロピルジメチルシラン、3-ブromoproピルジメチルシラン、3-ヨードプロピル

ジメチルシラン、4-クロロブチルジメチルシラン、5-クロロヘキシルジメチルシラン、6-クロロヘキシルジメチルシランなどを挙げることができる。

【0042】本発明の眼用レンズ材料に用いられる、上記したオルガノシロキサンモノマー(I)の重合体および共重合体は、一般に、その重合度が1000~10000であるのが、成形性、強度などの点から好ましい。

【0043】本発明の眼用レンズ材料は、眼用レンズ用の素材として切削加工や研磨加工などを施さずにそのまま流通、販売しても、眼用レンズの形成して流通、販売してもよい。本発明の眼用レンズ材料から眼用レンズを製造するに際しては、上記した有機重合体からなる所定形状の成形品(例えばシート状物、板状物、ブロック状成形品など)を切削、研磨するレースカット法、重合する前のモノマー成分を眼用レンズに相当する形状および寸法の型キャビティーに入れて型内で重合させるモールド法、スピニングキャスト法などの公知の方法を用いて行うことができ、眼用レンズの製造法は特に制限されない。そして、本発明によって、ハードコンタクトレンズ、含水性ソフトコンタクトレンズ、非含水ソフトコンタクトレンズなどの各種コンタクトレンズ、眼内レンズ、人工硝子体などの眼用レンズを製造することができる。

【0044】

【実施例】以下に本発明について実施例などにより具体的に説明するが、本発明はそれにより何ら限定されない。以下の例においては、「部」はすべて重量部を表し、各物性は次のようにして測定または評価した。

【0045】酸素透過係数(DK):理化精機工業(株)製の製科研式フィルム酸素透過率計を使用して、電極法にてフィルムの試験片(直径13mm、厚さ0.2mm)について35℃での酸素透過係数(単位:×10⁻¹¹cc・cm/cm²・sec・mmHg)を測定した。

【0046】接触角:エルマ光学(株)製のゴニオメーター式接触角測定装置(G-1型)を使用し、気泡法により円柱状の試験片(直径13mm、厚さ4mm)の接

触角を5回測定し、その平均値を採った。接触角の数値は水濡れ性(親水性)の尺度であり、数値が小さいほど水濡れ性が良好であることを示す。

【0047】含水率:下記の実施例および比較例において得られた共重合体(眼用レンズ材料)を直径15mmおよび厚さ0.2mmになるように切断して円形フィルム状の試験片を製作した。この試験片を25℃の生理食塩水中に一晩以上浸漬して飽和状態になるまで水和膨潤させた後、生理食塩水より取り出して表面に付着している余分の水を吸水紙を用いてすばやく吸い取って、試験片の重量(Wa)を測定した。次いで、水和膨潤させた試験片をその重量が一定になるまで100℃の温度で脱水乾燥して、そのときの重量(Wb)を測定し、下記の式により、含水率を算出した。

【0048】

【数1】

含水率(重量%) = $\{(Wa - Wb) / Wa\} \times 100$

【0049】引張強度:下記の実施例および比較例において得られた共重合体(眼用レンズ材料)を長さ10mm、厚さ0.3mmおよび幅2mmの短冊状の平板に切断して試験片を作製した。この試験片の両端を試験機(島津製作所製「オートグラフ 1M-100型」)のつかみ具に固定し、50mm/分の引張速度で試験片が破断するまで引っ張って、破断時の応力を読み取って、引張強度とした。

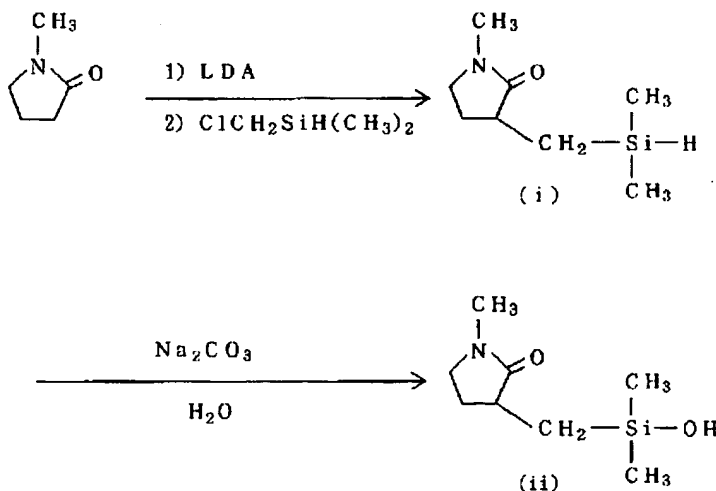
【0050】透明性:下記の実施例および比較例において得られた共重合体(眼用レンズ材料)を目視で観察し、透明性が高く濁りが認められないものを◎、白濁しているものを×として評価した。

【0051】《参考例1》

(1) この参考例1では、下記の反応式にしたがって、下記の化学式(ii)で表される1-メチルー3-ジメチルヒドロキシシリルメチルー2-ピロリドンに製造した。

【0052】

【化9】



【0053】(2) 無水ジイソプロピルアミン5.0

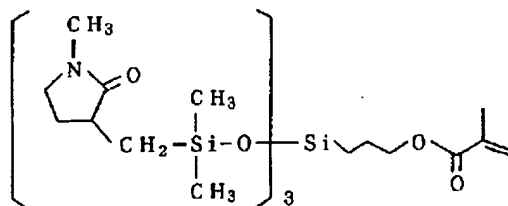
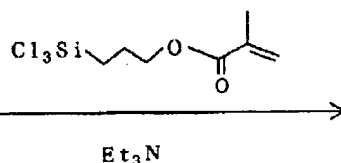
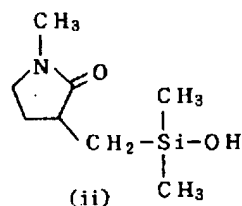
0.01(0.356モル)を含む無水トリメチルシリ

ン溶液400mlを-78℃に冷却し、n-ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.61モル/リットル)222ml(0.357モル)を加え、アルゴンガス雰囲気下に1時間攪拌してリチウムジイソプロピルアミド溶液(LDA)を調製した。この溶液に、無水1-メチル-2-ピロリドン34.2ml(0.356モル)を加え、-78℃でさらに2時間攪拌した後、クロロメチルジメチルシラン38.6g(0.356モル)を加え、さらに室温にて一晩攪拌した。溶媒を留去した後、ジエチルエーテルを加えて、析出した塩を濾別し、減圧蒸留により精製して、上記の化学式(i)で表される1-メチル-3-(ジメチルヒドロシリルメチル)-2-ピロリドン[以下「ヒドロシリルピロリドン(i)」という]の45.4gを無色透明な液体として得た(収率74.3%、沸点80~82℃/3mmHg)。得られたヒドロシリルピロリドン(i)の¹H-NMRスペクトルおよびIR吸収は以下のとおりであった。

¹H-NMR δ(CDCl₃, ppm): 0.05(6H, d), 0.58(1H, m), 1.22(1H, m), 1.56(1H, m), 2.20(2H, m), 2.80(3H, s), 3.25(2H, m), 3.91(1H, m)

IR ν(neat, cm⁻¹): 2960, 2900, 2120(Si-H), 1690, 1500, 1430, 1400, 1300, 1250(Si-C), 1075, 890, 840

【0054】(3) 上記(2)で得られたヒドロシリ



【0057】(2) 上記の参考例1の(3)で得られたヒドロキシシリルピロリドン(ii)5.00g(6.7ミリモル)をアルゴンガス雰囲気下に0℃にて無水テトラヒドロフラン50mlに溶解し、無水トリエチルアミン(Et₃N)3.76ml(26.7ミリモル)を加えた。この溶液に、3-メタクリロイルオキシプロピルトリクロロシラン1.77g(6.65ミリモル)をゆっくりと滴下し、さらに室温で12時間攪拌した。析出した塩を濾別した後、溶媒を留去し、シリカゲ

ルピロリドン(i)20.0g(0.106モル)をメタノール200mlに溶解させ、4ミリモル/リットルの炭酸ナトリウムを含む水溶液80mlをゆっくりと滴下した。50℃で3時間攪拌した後、メタノールを留去し、ジエチルエーテルで抽出した。硫酸ナトリウムで乾燥後、ジエチルエーテルを留去し、シリカゲカラムクロマトグラフィー[展開溶媒:ヘキサン/酢酸エチル=1/2(容量)]により精製し、上記の化学式(ii)で表される1-メチル-3-(ジメチルヒドロキシシリルメチル)-2-ピロリドン[以下これを「ヒドロキシシリルピロリドン(ii)」という]。得られたヒドロキシシリルピロリドン(ii)の¹H-NMRスペクトルおよびIR吸収は以下のとおりであった。

¹H-NMR δ(CDCl₃, ppm): 0.05(6H, s), 0.70(2H, m), 1.60(1H, m), 2.32(2H, m), 2.57(3H, s), 3.28(2H, m), 5.32(1H, s)

IR ν(neat, cm⁻¹): 3400(-OH), 2960, 2900, 1670, 1500, 1430, 1400, 1300, 1250(Si-C), 900, 830

【0055】《参考例2》

(1) この参考例2では、下記の反応式にしたがって、下記の化学式(iii)で表されるオルガノシロキサンモノマーを製造した。

【0056】

【化10】

ルカラムクロマトグラフィー[展開溶媒:ヘキサン/アセトン=1/1(容量)]により精製し、上記の化学式(iii)で表されるオルガノシロキサンモノマー[以下これを「オルガノシロキサンモノマー(iii)」という]4.55gを淡黄色液体として得た(収率70.8%)。得られたオルガノシロキサンモノマー(iii)の¹H-NMRスペクトルおよびIR吸収は以下のとおりであった。

¹H-NMR δ(CDCl₃, ppm): 0.05(1

8H, s), 0.45 (6H, m), 1.20 (2H, dd), 1.62 (3H, m), 1.82 (3H, s), 2.18 (8H, m), 2.65 (9H, s), 3.15 (6H, q), 3.90 (2H, t), 5.35 (1H, m), 5.92 (1H, m).
 IR ν (neat, cm^{-1}): 2980, 2900, 1720 (C=O), 1430, 1400, 1300, 1260 (Si-C), 1160, 1050 (Si

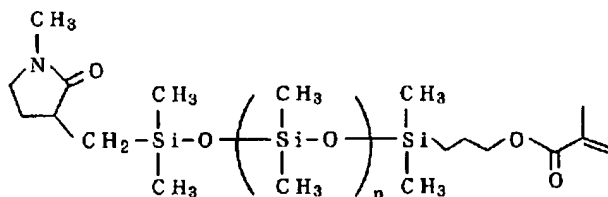
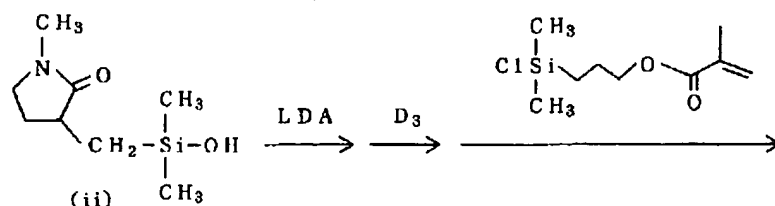
OSi), 840.

【0058】《参考例3》

(1) この参考例3では、下記の反応式にしたがって、下記の化学式(iv)で表されるオルガノシロキサンモノマーを製造した。

【0059】

【化11】



【0060】(2) 無水ジイソプロピルアミン2.5 ml (22.0ミリモル)を含む無水テトラヒドロフラン溶液60mlに、n-ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.6モル/リットル)10ml(16ミリモル)を加え、アルゴンガス雰囲気下に -30°C で2時間反応させてリチウムジイソプロピルアミド(LDA)溶液を調製した。この溶液に、参考例1の(3)で得られたヒドロキシシリルピロリドン(ii)3.0g(16.0ミリモル)をテトラヒドロフラン5mlに溶解した溶液を加え、同温度でさらに2時間撹拌した。次に、ヘキサメチルシクロトリシロキサン(D_3)33.6g(16.0ミリモル)を含むテトラヒドロフラン溶液10mlを加え、室温で12時間撹拌した。その後、3-メタクリロイルオキシプロピルジメチルクロロシラン4.24g(19.2ミリモル)を加え、さらに室温で1時間撹拌した。溶媒を留去した後、ジエチルエーテルを加えて析出した塩を濾別し、濾液を蒸留水で洗浄した。ジエチルエーテルの留去後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー〔展開溶液：ヘキサン/ジエチルエーテル=1/2(容量)〕により精製し、上記の化学式(iv)で表されるオルガノシロキサンモノマー〔以下これを「オルガノシロキサンモノマー(iv)」という〕5.66gを淡黄色液体として得た(収率59.3%)。得られたオルガノシロキサンモノマー(iv)におけるジメチルシロキシ単位の重合度nの平均値は、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルのピーク強度比により2.4と算出された。得られたオルガノシロキサンモノマー(iv)の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル(セトク

R吸収は以下のとおりであった。

$^1\text{H-NMR}$ δ (CDCl_3 , ppm): 0.05 ((12+6n)H, s), 0.48 (4H, m), 1.20 (1H, dd), 1.59 (2H, m), 1.87 (3H, s), 2.22 (2H, m), 2.79 (3H, s), 3.19 (2H, q), 4.07 (2H, t), 5.51 (1H, m), 6.08 (1H, m).

IR ν (neat, cm^{-1}): 2980, 2900, 1720 (C=O), 1430, 1400, 1300, 1260 (Si-C), 1165, 1050 (SiOSi), 840.

【0061】《実施例1》

(1) 参考例2の(2)で得られたオルガノシロキサンモノマー(iii)35部、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート40部、メチルメタクリレート20部およびエチレングリコールジメタクリレート5部を混合し、これに重合触媒として2,2-アゾビスメチルイソブチレート0.15部を加え、これらの混合物を試験管にとり、気相部を窒素置換した後、密栓した。

(2) 次に、上記の密栓した試験管を循環式恒温水槽に入れ、 50°C で18時間、さらに 60°C で6時間重合を行い、さらにこの試験管を循環式乾燥器に移して 100°C で2時間、 120°C で1時間加熱した。その結果無色透明の重合体を得られたので、これを試験管から取り出した。

(3) 上記(2)で得られた重合体から、その重量の2

験片を作製して、その酸素透過係数(DK)および接触角を上記した方法で測定したところ、下記の表1に示すとおりであった。また、得られた重合体を切断し、切削研磨による機械的加工を施して、直径1.3mmの円柱状の試験片を作製したところ、この試験片は透明であり、光学歪みもなく、好ましいレンズ材料であった。この試験片を更に切削研磨加工し、ハードコンタクトレンズを作製したところ、その結果得られたハードコンタクトレンズは切削面および研磨面はともに良好であり、装用したときに曇りのない良好な装用感を与えた。

【0062】《実施例2～3》実施例1で用いた各有機モノマーの量を下記の表1のように変えた以外は実施例1と同様にして重合を行って、得られた重合体から試験片を作製してその酸素透過係数(DK)および接触角を上記した方法で測定したところ、下記の表1に示すとおりであった。また、得られた重合体を切断し、切削研磨による機械的加工を施して、直径1.3mmの円柱状の試験片を作製したところ、その試験片は透明であり、光学歪みもなく、好ましいレンズ材料であった。この試験片を更に切削研磨加工し、ハードコンタクトレンズを作製したところ、その結果得られたハードコンタクトレンズは切削面および研磨面はともに良好であり、装用したときに曇りのない良好な装用感を与えた。

【0063】《実施例4～6》実施例1で用いた有機モノマーのうち、オルガノシロキサンモノマー(iii)の代わりに、参考例3の(2)で得られたオルガノシロキサンモノマー(iv)を用い、各モノマーの使用量を下記の表1に示すように変えた以外は実施例1と同様にして

重合を行って、得られた重合体から試験片を作製してその酸素透過係数(DK)および接触角を上記した方法で測定したところ、下記の表1に示すとおりであった。また、得られた重合体を切断し、切削研磨による機械的加工を施して、直径1.3mmの円柱状の試験片を作製したところ、その試験片は透明であり、光学歪みもなく、好ましいレンズ材料であった。この試験片を更に切削研磨加工し、ハードコンタクトレンズを作製したところ、その結果得られたハードコンタクトレンズは切削面および研磨面はともに良好であり、装用したときに曇りのない良好な装用感を与えた。

【0064】《比較例1～3》実施例1で用いた有機モノマーのうち、オルガノシロキサンモノマー(iii)の代わりに、3-メタクリロイルオキシプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シランを用い、各モノマーの使用量を下記の表1に示すように変えた以外は実施例1と同様にして重合を行って、得られた重合体から試験片を作製してその酸素透過係数(DK)および接触角を上記した方法で測定したところ、下記の表1に示すとおりであった。また、得られた重合体を切断し、切削研磨による機械的加工を施して、直径1.3mmの円柱状の試験片を作製したところ、その試験片は透明性の点では一応優れていた。この試験片を更に切削研磨加工し、ハードコンタクトレンズを作製したところ、その結果得られたハードコンタクトレンズは装用したときに曇りを生じ、不良な装用感を与えた。

【0065】

【表1】

	実 施 例						比 較 例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
○モノマー組成 ¹⁾ (部):									
シロキサンモノマー(Ⅲ)	35	45	55	—	—	—	—	—	—
シロキサンモノマー(Ⅳ)	—	—	—	35	45	55	—	—	—
Tris	—	—	—	—	—	—	35	45	55
3FM	40	30	20	40	30	20	40	30	20
MMA	20	20	20	20	20	20	20	20	20
EGDMA	5	5	5	5	5	5	5	5	5
○眼用レンズ材料の物性:									
酸素透過係数(DK)	50	54	65	52	60	68	48	55	63
接触角	61	63	67	63	63	69	76	81	88
透明性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

1) モノマー組成におけるモノマーの内容

シロキサンモノマー(Ⅲ): 化学式(iii)で表されるオルガノシロキサンモノマー

シロキサンモノマー(Ⅳ): 化学式(iv)で表されるオルガノシロキサンモノマー

Tris: 3-メタクリロイルオキシプロピルトリス(トリメチルシロキシ) シラン

3FM: 2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート

MMA: メチルメタクリレート

EGDMA: エチレングリコールジメタクリレート

【0066】上記の表1の結果から、オルガノシロキサンモノマー(I)の1種である、ピロリドン環を有するオルガノシロキサンモノマー(iii)またはオルガノシロキサンモノマー(iv)を他の共重合性不飽和有機モノマーと共重合して得られる重合体からなる実施例1~6の眼用レンズ材料は、コンタクトレンズに必要とされる高い酸素透過係数(DK)を有しており、しかも接触角が小さくて水濡れ性(親水性)が良好であり、その上透明性にも優れていることがわかる。これに対して、オルガノシロキサンモノマー(I)を含まないモノマー成分の重合により得られた重合体からなる比較例1~3の眼用レンズ材料は、透明性は優れているものの接触角が大きくて水濡れ性(親水性)が低く、コンタクトレンズとしてあまり適していないこと、その上比較例1のものは酸素透過係数が小さいことがわかる。

【0067】《実施例7》

(1) 参考例2の(2)で得られたオルガノシロキサンモノマー(iii)35部、n-ブチルアクリレート40部、メチルメタクリレート20部およびエチレングリコールジメタクリレート5部を混合し、これに重合触媒として2, 2-アゾビスメチルイソブチレート0.15部を加え、これらの混合物を窒素ガスでバブルした後、型に流し込んだ。なお、その際に前記の型として、フッ素樹脂のガasketをポリエチレンテレフタレート/ナイロン6/エチレンドデカールフル共重合体の積層

フィルムで両側から挟み更にその外側から金属板で挟んだものを用いた。

(2) 上記(1)の型内に流し込んだモノマー成分を型ごと循環式恒温水槽に入れ、50℃で18時間、さらに60℃で6時間重合を行い、さらにそれを循環式乾燥器に移して100℃で2時間、120℃で1時間加熱した。その結果無色透明の重合体を得られたので、これを型から取り出した。

(3) 上記得られた重合体をポンチで打ち抜いて、直径15mmの円柱状試験片を作製した。この試験片は透明性に優れるものであった。また、前記の試験片から更にそれぞれの試験片を作製して、その酸素透過係数(DK)および接触角を上記した方法で測定したところ、下記の表2に示すとおりであった。

【0068】《実施例8~9》実施例7で用いた各モノマーの使用量を下記の表2に示すように変えた以外は実施例2と同様にして重合を行ったところ、透明性に優れる眼用レンズ材料用の重合体を得られた。得られた重合体から試験片を作製してその酸素透過係数(DK)および接触角を上記した方法で測定したところ、下記の表2に示すとおりであった。

【0069】《実施例10~12》実施例7で用いた有機モノマーのうち、オルガノシロキサンモノマー(ii)の代わりに、参考例3の(2)で得られたオルガノシロキサンモノマー(iii)を用い、モノマーの使用量

を下記の表2に示すように変えた以外は実施例2と同様にして重合を行ったところ、透明性に優れた眼用レンズ材料用の重合体が得られた。得られた重合体から試験片を作製してその酸素透過係数(DK)および接触角を上記した方法で測定したところ、下記の表2に示すとおりであった。

【0070】《比較例4～6》実施例7で用いた有機モノマーのうち、オルガノシロキサンモノマー(iii)の代わりに、3-メタクリロイルオキシプロピルトリス

(トリメチルシロキシ)シランを用い、各モノマーの使用量を下記の表2に示すように変えた以外は実施例7と同様にして重合を行ったところ、得られた重合体は透明であった。得られた重合体から試験片を作製してその酸素透過係数(DK)および接触角を上記した方法で測定したところ、下記の表2に示すとおりであった。

【0071】

【表2】

	実 施 例						比 較 例		
	7	8	9	10	11	12	4	5	6
○モノマー組成 ¹⁾ (部):									
シロキサンモノマー(iii)	35	55	70	—	—	—	—	—	—
シロキサンモノマー(iv)	—	—	—	35	55	70	—	—	—
Tris	—	—	—	—	—	—	35	55	70
n-BuA	40	20	5	40	20	5	40	20	5
MMA	20	20	20	20	20	20	20	20	20
EGDMA	5	5	5	5	5	5	5	5	5
○眼用レンズ材料の物性:									
酸素透過係数(DK)	38	46	54	42	51	58	31	38	47
接触角	57	60	66	60	66	70	75	78	85
透明性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

1) モノマー組成におけるモノマーの内容

シロキサンモノマー(iii): 化学式(iii)で表されるオルガノシロキサンモノマー

シロキサンモノマー(iv): 化学式(iv)で表されるオルガノシロキサンモノマー

Tris: 3-メタクリロイルオキシプロピルトリス (トリメチルシロキシ) シラン

n-BuA: n-ブチルアクリレート

MMA: メチルメタクリレート

EGDMA: エチレングリコールジメタクリレート

【0072】上記の表2の結果から、オルガノシロキサンモノマー(I)の1種である、ピロリドン環を有するオルガノシロキサンモノマー(iii)またはオルガノシロキサンモノマー(iv)を他の共重合性不飽和有機モノマーと共重合して得られる重合体からなる実施例7～12の眼用レンズ材料は、コンタクトレンズに必要とされる高い酸素透過係数(DK)を有しており、しかも接触角が小さくて水濡れ性(親水性)が良好であり、且つ透明性にも優れていることがわかる。これに対して、オルガノシロキサンモノマー(I)を含まないモノマー成分の重合により得られた重合体からなる比較例4～6の眼用レンズ材料は、透明性は優れているものの、接触角が大きくて水濡れ性(親水性)が低く、コンタクトレンズとして適していないこと、その上比較例4のものは酸素透過係数が小さいことがわかる。

【0073】《実施例13》

(1) 参考例2の(2)で得られたオルガノシロキサンモノマー(iii)35部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート64、9部およびエチレングリコールジメタクリレート0、1部を混合し、これに重合触媒として2、2-アゾビスメチルイソブチレート0、15部を加え、これらの混合物を試験管にとり、気相部を窒素置換した後、密栓した。

(2) 次いで、上記の密栓した試験管を循環式恒温水槽に入れ、50℃で18時間、さらに60℃で6時間重合を行い、さらにこの試験管を循環式乾燥器に移して100℃で2時間、120℃で1時間加熱した。その結果無色透明の重合体を得られたので、これを試験管から取り出した。

(3) 上記得られた重合体からそれぞれの試験片を作製して、その酸素透過係数(DK)、含水率および引張強度を上記した方法で測定したところ、下記の表3に示

すとおりであった。また、得られた重合体を切断し、切削研磨による機械的加工を施して、直径1.3mmの円柱状の試験片を作製したところ、この試験片は透明であり、光学歪みもなく、好ましいレンズ材料であった。この試験片を更に切削研磨加工し、コンタクトレンズ形状としたところ、得られたコンタクトレンズは切削面および研磨面はともに良好であった。このコンタクトレンズを水に浸漬し、含水させたソフトコンタクトレンズを装用したところ、曇りもなく良好な装用感を得た。

【0074】《実施例14》実施例13で用いた各有機モノマーの量を下記の表3に示すように変えた以外は実施例13と同様にして重合を行って、得られた重合体から試験片を作製してその酸素透過係数(DK)、含水率および引張強度を上記した方法で測定したところ、下記の表3に示すとおりであった。また、得られた重合体を実施例13におけるのと同様にして切断、切削研磨してコンタクトレンズを作製したところ、切削面および研磨面はともに良好であった。このコンタクトレンズを水に浸漬し、含水させたソフトコンタクトレンズを装用したところ、曇りもなく良好な装用感を得た。

【0075】《実施例15～16》実施例13で用いた有機モノマーのうち、オルガノシロキサンモノマー(ii)の代わりに、参考例3の(2)で得られたオルガノシロキサンモノマー(iv)を用い、各モノマーの使用量を下記の表3に示すように変えた以外は実施例13と同様にして重合を行って、得られた重合体から試験片を作製してその酸素透過係数(DK)、含水率および引張強度を上記した方法で測定したところ、下記の表3に示すとおりであった。また、得られた重合体を実施例13に

おけるのと同様にして切断、切削研磨してコンタクトレンズを作製したところ、切削面および研磨面はともに良好であった。このコンタクトレンズを水に浸漬し、含水させたソフトコンタクトレンズを装用したところ、曇りもなく良好な装用感を得た。

【0076】《比較例7～8》実施例13で用いた有機モノマーのうち、オルガノシロキサンモノマー(iii)の代わりに、3-メタクリロイルオキシプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シランを用い、各モノマーの使用量を下記の表3に示すように変えた以外は実施例13と同様にして重合を行って、得られた重合体から試験片を作製してその酸素透過係数(DK)、含水率および引張強度を上記した方法で測定したところ、下記の表3に示すとおりであった。また、得られた重合体を実施例13におけるのと同様にして切断、切削研磨してコンタクトレンズを作製し、そのコンタクトレンズを水に浸漬し、含水させたソフトコンタクトレンズとした。

【0077】《比較例9》実施例13で用いた有機モノマーの使用量を下記の表3に示すように変えた以外は実施例13と同様にして重合を行って、得られた重合体から試験片を作製してその酸素透過係数(DK)、含水率および引張強度を上記した方法で測定したところ、下記の表3に示すとおりであった。また、得られた重合体を実施例13におけるのと同様にして切断、切削研磨してコンタクトレンズを作製し、そのコンタクトレンズを水に浸漬し、含水させたソフトコンタクトレンズとした。

【0078】

【表3】

	実 施 例				比 較 例		
	13	14	15	16	7	8	9
○モノマー組成 ¹⁾ (部):							
シロキサンモノマー(ⅱ)	35	45	-	-	-	-	-
シロキサンモノマー(ⅳ)	-	-	35	45	-	-	-
Tris	-	-	-	-	35	45	-
HEMA	64.9	54.9	64.9	54.9	64.9	54.9	99.9
EGDMA	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
○眼用レンズ材料の物性:							
酸素透過係数(DK)	21	27	24	29	10	7	12
含水率(%)	30	27	32	28	27	22	40
引張強度(gf)	207	220	218	230	161	178	150
透明性	◎	◎	◎	◎	×	×	◎

1) モノマー組成におけるモノマーの内容

シロキサンモノマー(ⅱ): 化学式(iii)で表されるオルガノシロキサンモノマー

シロキサンモノマー(ⅳ): 化学式(iv)で表されるオルガノシロキサンモノマー

Tris: 3-メタクリロイルオキシプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シラン

HEMA: 2-ヒドロキシエチルメタクリレート

EGDMA: エチレングリコールジメタクリレート

【0079】上記の表3の結果から、オルガノシロキサンモノマー(I)の1種である、ピロリドン環を有するオルガノシロキサンモノマー(iii)またはオルガノシロキサンモノマー(iv)を他の共重合性不飽和有機モノマーと共重合して得られる重合体からなる実施例13～16の眼用レンズ材料はソフトコンタクトレンズに必要とされる高い酸素透過係数(DK)および含水率を有しており、しかも引張強度が大きくて機械的特性にも優れ、その上透明性にも優れていることがわかる。これに対して、オルガノシロキサンモノマー(I)を含まないモノマー成分の重合により得られた重合体からな

る比較例7～9の眼用レンズ材料は、酸素透過係数が極めて低く、しかも引張強度が小さくて機械的特性にも劣っておりコンタクトレンズ用材料として適していないこと、その上比較例7および8のものは含水率も低く、透明性にも劣っており、コンタクトレンズとして極めて不良であることがわかる。

【0080】

【発明の効果】本発明による場合は、良好な酸素透過性、親水性(水濡れ性)、透明性、機械的強度および形状安定性を兼ね備えた眼用レンズ材料および眼用レンズが提供される。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶ 識別記号 庁内整理番号
G02C 7/04

F I 技術表示箇所
G02C 7/04

(72)発明者 長瀬 裕
神奈川県相模原市南台1-9-2

(72)発明者 青柳 隆夫
千葉県流山市こうのす台910-48
(72)発明者 秋元 倫子
神奈川県座間市相模が丘5-15-51-201

